MAUNDER

SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

le samedi 28 décembre 1867,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe

PAR

ÉMILE MEUNIER

Né à Moret (Seine-et-Marne)

Ex-interne des hôpitaux de Paris
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.



PARIS.

E. THUNOT ET Cie, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
A. Milne Edwards, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy.	Chimie inorganique.
	Berthelot.	Chimie organique.
	Lecanu.	Pharmacie.
	Chevallier.	Pharmacie.
	Chatin.	Botanique.
	A. Milne Edwards. .	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	Buignet.	Physique.
	Planchon.	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Baillon.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE, A MA MÈRE,

A MES PARENTS, A MES AMIS.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES.

I. *Sulfate de manganèse.*

Peroxyde de manganèse.	500
Sulfate de protoxyde de fer. . .	500

II. *Sulfate de fer cristallisé.*

Limaille de fer.	120
Acide sulfurique pur.	160

III. *Carbonate de manganèse.*

Sulfate de manganèse cristallisé.	400
Carbonate de soude cristallisé. .	520

IV. *Safran de mars apéritif.*

Sulfate de fer cristallisé.	500
Carbonate de soude cristallisé. .	600

V. *Permanganate de potasse.*

Bioxyde de manganèse..	200
Chlorate de potasse.	175
Potasse caustique.	250

PHARMACEUTIQUES.

I. *Savon médicinal.*

Soude caustique liquide.	500
Huile d'amandes douces.	1050

II. *Teinture de savon.*

Savon blanc de Marseille. . . .	100
Carbonate de potasse.	5
Alcool.	500

III. *Savon animal.*

Moelle de bœuf.	500
Soude caustique.	250
Chlorure de sodium.	100

IV. *Baume Opodeldoch.*

Savon animal.	60
Camphre.	48
Ammoniaque.	20
Huile volatile de romarin	12
— de thym.	4
Alcool à 90°.	500

V. *Pommade de Gondret.*

Suif de mouton.	20
Axonge.	20
Ammoniaque.	40

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

FER.—MANGANÈSE.

Les deux métaux que j'ai à traiter dans cette synthèse offrant les analogies les plus grandes tant par leurs caractères physiques que chimiques, j'ai cru devoir les étudier ensemble et mettre en parallèle les propriétés communes à ces deux corps, tout en montrant les différences qui les séparent. — Je commencerai par le fer, qui est le métal le plus anciennement connu, le plus important par l'usage qu'on en fait dans les arts, le rôle qu'il joue dans la civilisation et les nombreuses applications qu'il a reçues en médecine.

Historique du fer. — Le fer à l'état natif se présente les grains isolés dans les pierres qui tombent parfois de l'atmosphère ou en masses erratiques, dont quelques-unes sont aussi tombées à la vue d'un grand nombre de personnes et dont les autres, d'après tous leurs caractères, ont eu très-probablement la même origine.

Les chutes des pierres de l'atmosphère ont été observées de toute antiquité, mais reléguées parmi les contes populaires jusqu'à celles qui eurent lieu à Sienne, en Toscane, le 16 juin 1794, et quelques années plus tard dans le Yorkshire. Plusieurs savants acceptèrent le fait, surtout en Angleterre; mais en France on

conserva encore des doutes jusqu'à la chute des pierres de l'Aigle, le 26 avril 1803.

Ces pierres météoriques sont des masses arrondies plus ou moins volumineuses, couvertes d'une écorce noire quelquefois brillante et vitreuse ; l'intérieur est une matière grise composée de diverses substances terreuses ou métalliques. Le fer s'y trouve toujours allié avec du nickel et du chrome.

La chute de certains blocs de fer n'est pas moins constatée que celle des pierres. Le plus remarquable est celui de Duranza (Mexique), qui pèse 19,000 kilog.

On a encore cité de petites quantités de fer natif dans diverses matières et dans certains produits volcaniques, mais il n'y a rien là de bien positif. Ce qui est incontestable, et ce que nous prouve l'expérience de chaque jour, c'est que le fer se trouve dans la nature engagé dans une infinité de combinaisons : à l'état de *sulfure*, d'*arséniure*, de *carbonate*, de *sulfate*, d'*oxalate*, de *phosphate*, de *silicate*, etc., et principalement à l'état d'*oxyde*.

Historique du manganèse. — Le manganèse est une découverte presque récente ; c'est Scheele qui l'isola le premier en 1774. Plus tard sa présence fut signalée dans l'économie animale par un grand nombre de chimistes. Fourcroy, Vauquelin, Millon l'ont trouvé dans les os ; Gnulin en a découvert des traces dans le suc gastrique, et Berzelius dans le lait. C'est en 1830 que Wurzer le signala dans le sang. Des discussions intéressantes ont eu lieu à ce sujet dans ces derniers temps ; mais l'étude restreinte que j'ai entreprise ne me permet pas d'aborder cette question.

Le manganèse se trouve dans le sol sous différents états : *sulfure, carbonate, silicate, phosphate, oxyde*, etc.

Extraction du fer. — Le fer se retire de plusieurs minerais ; mais ceux qu'on exploite principalement dans ce but, sont les oxydes de ce métal. Ces minerais sont ordinairement mêlés avec des matières étrangères (gangue), qui sont tantôt calcaires, tantôt siliceuses. On peut réduire l'oxyde de fer soit par la méthode catalane, soit par la méthode des hauts fourneaux.

Dans ces deux méthodes, on enlève l'oxygène au métal en met-

tant le minerai en contact avec de l'oxyde de carbone à une haute température ; l'oxyde de carbone est produit par la combustion directe de charbon que l'on mêle à l'oxyde de fer. Voici en quoi consiste la différence des deux méthodes :

Dans la méthode des hauts fourneaux, on ajoute au minerai la quantité de calcaire voulue pour transformer la silice en silicate de chaux, afin de ne pas perdre de fer à l'état de silicate irréductible par l'oxyde de carbone. La fusion du silicate de chaux exige une température bien supérieure à celle où l'oxyde de fer est réduit, et à cette haute température le fer s'unit au charbon et donne de la fonte. On dirige ensuite un fort courant d'air sur la fonte fondue pour brûler son charbon et la faire passer à l'état de fer doux.

Dans la méthode catalane, on élève moins la température ; au lieu de silicate de chaux il se forme du silicate de fer beaucoup plus fusible, et la chaleur n'atteignant jamais le degré où le charbon se combine au fer, on n'obtient pas de fonte, mais bien du fer doux dès la première opération. Ce procédé cependant ne peut être employé que pour les mines fort riches, parce qu'il a l'inconvénient de faire perdre beaucoup de fer à l'état de silicate. Le fer obtenu par les procédés industriels renferme toujours des substances étrangères. Pour l'obtenir pur, on prépare d'abord du sesquioxyde de fer à l'état de pureté absolue et l'on réduit cet oxyde par l'hydrogène.

Extraction du manganèse. — Le manganèse s'obtient en réduisant l'oxyde de manganèse Mn^3O^4 dans un creuset brasqué. Pour opérer cette réduction, on mêle avec de l'huile l'oxyde de manganèse provenant de la calcination du carbonate de manganèse, et l'on chauffe le mélange dans un creuset couvert de manière à décomposer l'huile qui laisse un résidu de charbon très-divisé et parfaitement mélangé avec l'oxyde. On triture la masse une seconde fois avec de l'huile et l'on en forme une pâte que l'on divise en boulettes. Ces boulettes sont placées dans un creuset brasqué qu'on achève de remplir avec du charbon en poudre, et l'on chauffe pendant deux heures au feu de forge. Lorsque le creuset est refroidi, on trouve au fond un bouton de

manganèse qui retient toujours un peu de carbone. Pour le purifier on le fond dans un creuset de porcelaine avec une petite quantité de carbonate de manganèse.

Propriétés du fer. — Le fer possède une texture cristalline qui est tantôt à grains brillants, tantôt fibreuse. Le fer à texture fibreuse est plus estimé parce qu'il possède plus de ténacité que l'autre.

Le fer est le plus tenace de tous les métaux, il ne fond qu'à une température fort élevée. Au rouge blanc il se ramollit assez pour qu'on puisse le souder à lui-même; propriété d'une haute importance dans l'industrie.

Le fer ne s'altère ni dans l'oxygène ni dans l'air sec. A l'air humide, il se recouvre de rouille, c'est-à-dire qu'il s'oxyde; la présence de l'acide carbonique facilite cette altération. Cette oxydation se fait aux dépens de l'eau, et l'hydrogène naissant s'unit à l'azote de l'air pour donner naissance à de l'ammoniaque dont la rouille est toujours imprégnée.

Le fer décompose l'eau à la chaleur rouge en mettant l'hydrogène en liberté. A cette température, il s'unit aussi à l'oxygène de l'air; il se forme alors un oxyde que l'on nomme oxyde des battitures, parce qu'il constitue les débris qui se détachent du métal lorsqu'on le martelle à chaud.

Propriétés du manganèse. — Le manganèse est solide, dur, cassant et très-réfractaire. Sa couleur est grisâtre; il ressemble à la fonte blanche. Il a un faible éclat métallique et se laisse attaquer par la lime.

L'affinité du manganèse pour l'oxygène est très-grande; il s'oxyde à l'air, en se recouvrant d'une rouille brune qui finit par se transformer en une poudre noire. Il décompose l'eau à la température ordinaire, en produisant un dégagement d'hydrogène qui devient beaucoup plus abondant à 100°. Lorsqu'on le touche avec les doigts humides, il exhale une odeur désagréable ayant quelque analogie avec celle du carbure d'hydrogène, qui se forme par l'action des acides sur la fonte.

On doit conserver le manganèse dans l'huile de naphte comme le potassium et le sodium dans un tube scellé.

La manganèse n'est doué d'aucune propriété magnétique.

Analogies. — Les analogies du fer et du manganèse se font surtout remarquer dans les combinaisons qu'ils forment avec les autres corps simples.

Ainsi ils ont une série d'oxydes exactement semblables par la composition et les propriétés.

On connaît en effet :

	Fer.	Manganèse.
Protoxyde. . .	FeO.	MnO.
Sesquioxyde. .	Fe^2O^3.	Mn^2O^3.
Oxyde salin. .	Fe^3O^4 (FeO, Fe^2O^3).	Mn^3O^4 (MnO, Mn^2O^3).
Bioxyde. . . .	FeO^2.	MnO^2.
Acide.	FeO^3.	Mno^3.
Acide.		Mn^2O^7.

Outre ces oxydes, le fer et le manganèse forment encore deux séries de composés en tout point parallèles qui portent, l'une le nom de composés au minimum et l'autre le nom de composés au maximum suivant l'atomicité du métal.

Les composés du fer et du manganèse au maximum et au minimum sont les suivants :

Composés au minimum.	Fer.	Manganèse.	*Composés au maximum.*	Fer.	Manganèse.
Protochlorure. .	$FeCl$.	$MnCl$.	Perchlorure. . .	Fe^2Cl^3	Mn^2Cl^3.
Protobromure. .	$FeBr$.	$MnBr$.	Perbromure. . .	Fe^2Br^3.	Mn^2Br^3.
Protoïodure. . .	FeI.	MnI.	Periodure. . . .	Fe^2I^3.	Mn^2I^3.
Protofluorure. .	$FeFl$.	$MnFl$.	Perfluorure. . .	Fe^2Fl^3.	Mn^2Fl^3.
Protosulfure . .	FeS.	MnS.	Persulfurure. .	Fe^2S^3.	Mn^2S^3.
Sels au minimum.	FeO (R).	MnO (R).	Sels au maximum.	Fe^2,3(R).	Mn^2,3(R).

R représentant un acide quelconque minéral ou organique.

Voyons maintenant les caractères distinctifs des sels de fer et de manganèse au minimum que l'on appelle aussi sels de protoxyde et ceux des sels de ces mêmes métaux, au maximum que l'on désigne aussi sous le nom de sels de sesquioxyde.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE FER.	CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.
Saveur astringente et métallique; leurs dissolutions sont légèrement verdâtres et rougissent le tournesol. La chaleur rouge les décompose.	Leurs dissolutions sont légèrement colorées en rose.
Potasse.	
Précipité blanc verdâtre d'hydrate passant rapidement par la peroxydation au vert, puis au rouge brun.	Précipité blanc qui devient brun, puis noir à l'air.
Ammoniaque.	
Se comporte comme la potasse.	Précipité blanc d'une partie de l'oxyde, l'autre restant combinée au sel ammonical qui se forme.
Carbonates alcalins.	
Précipité blanc verdâtre de sous-carbonate qui par l'action de l'air devient vert, puis brun.	Précipité blanc légèrement rosé de carbonate de manganèse.
Hydrogène sulfuré.	
Pas de précipité.	Pas de précipité.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	
Précipité noir insoluble dans les alcalis, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.	Précipité de sulfure de manganèse couleur de chair.
Ferrocyanure de potassium.	
Précipité blanc bleuâtre qui passe au bleu à l'air.	Précipité blanc rosé soluble dans les acides.
Ferricyanure de potassium.	
Beau précipité bleu insoluble dans l'acide chlorhydrique.	Précipité brun insoluble dans les acides.
Phosphate de soude.	
Dans les solutions exemptes d'acide libre, précipité blanc bleuissant rapidement à l'air.	Précipité blanc inaltérable à l'air.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE FER.	CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.
Solutions jaunes ou d'un rouge jaunâtre. Elles rougissent le tournesol.	Solutions à peine colorées.
Potasse et ammoniaque.	
Précipité volumineux d'hydrate de sesquioxyde coloré en rouge brun.	Précipité brun.
Carbonates alcalins.	
Précipité rouge brun de sous-carbonate de sesquioxyde.	Précipité brun.
Carbonate de baryte.	
Précipité même à froid. Ce qui permet de séparer le fer du manganèse.	Rien.
Hydrogène sulfuré.	
Dépôt de soufre.	Dépôt de soufre.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	
Précipité noir.	Précipité couleur de chair.
Ferrocyanure de potassium.	
Précipité bleu de Prusse.	Pas de précipité.
Phosphate de soude.	
Précipité blanc jaunâtre de phosphate de sesquioxyde.	Précipité blanc quand les dissolutions sont neutres.

Outre ces caractères, les sels de fer donnent au chalumeau avec le borax des perles rouge foncé dans la flamme intérieure et vertes dans la flamme extérieure, tandis qu'avec un peu de carbonate de soude et de salpêtre, dans la flamme extérieure les sels de manganèse donnent une masse fondue d'un beau vert bleuâtre (MnO^3,KO manganate de potasse). Avec le sel de phosphore ou le borax, dans la flamme extérieure, ils donnent une perle rouge dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure pour reparaître au feu d'oxydation. — M. Braun, chimiste allemand, a donné tout récemment un *modus faciendi* pour constater la présence de petites quantités de manganèse dans certains minerais.

A l'extrémité d'un fil de platine on souffle une perle de pyro-

phosphate de soude, on ajoute la substance magnésifère et on maintient dans la flamme d'oxydation pendant deux minutes ; on laisse refroidir et on ajoute un peu d'acide azotique, et la perle devient aussitôt violette à cause du sesquioxyde qui s'est formé.

L'auteur obtient la même coloration par voie humide en faisant bouillir avec un peu de peroxyde de plomb une dissolution de pyrophosphate de soude à laquelle on avait au préalable ajouté la substance magnésifère. Après la filtration le liquide est devenu brun ; il devient violet par l'addition d'acide chlorhydrique. Cette coloration disparaît à l'ébullition.

L'extrême abondance du fer dans la nature a rendu ses usages très-nombreux. Sa métallurgie occupe un rang des plus importants dans l'industrie et tend tous les jours par ses perfectionnements à s'élever de plus en plus dans l'échelle industrielle. Les usages du manganèse sont beaucoup moins nombreux.

SAVONS.

Les savons sont les produits de la saponification des corps gras par un oxyde.

Les corps gras sont des substances neutres formées par le mélange de deux ou trois principes immédiats, oléine, margarine et stéarine. Lorsque l'on fait bouillir ces principes dans l'eau, ils se décomposent à la longue comme les éthers composés, fixent de l'eau et donnent un alcool (glycérine) et un acide gras (oléique, margarique, stéarique). Si l'on ajoute à l'eau un acide ou une base, la réaction s'accélère, parce que l'acide ajouté tend à déplacer l'acide gras ou que la base tend à le saturer; c'est ce dédoublement, connu sous le nom de saponification, sur lequel repose la fabrication des savons.

Toutes les bases ne sont pas également propres à saponifier les corps gras; il en résulte que certains savons peuvent être préparés par voie directe, tandis que d'autres ne peuvent l'être que par double décomposition.

Les alcalis et l'oxyde de plomb peuvent servir à la saponification directe; les oxydes de fer et de cuivre, au contraire, ne peuvent servir qu'à la saponification indirecte.

Si l'on mêle deux dissolutions, l'une d'un savon alcalin, l'autre d'un sel renfermant une de ces dernières bases, un double échange aura lieu et il se formera un savon insoluble à base métallique; on peut donc dire qu'il y a autant d'espèces de savons que de bases; mais les savons de potasse et de soude seuls sont solubles.

Les savons sont d'autant plus durs que le corps gras saponifié est moins fusible; de plus, un corps gras étant donné, la soude formera un savon beaucoup plus consistant que la potasse.

Les savons mous sont fabriqués avec de la potasse et des huiles de lin et de colza; les savons durs s'obtiennent avec le suif et la soude.

L'emplâtre simple très-usité en pharmacie est un savon à base de plomb.

Les opérations fondamentales de la fabrication des savons sont : l'empâtage, le relargage et la coction.

L'empâtage est une sorte d'émulsion des matières saponifiables ; le relargage est une opération qui consiste à soutirer à la matière émulsionnée une partie de son eau, et enfin la coction est l'opération qui détermine définitivement la formation du savon.

On peut obtenir à volonté le savon marbré ou blanc. Le savon marbré est du savon dans lequel les matières étrangères sont répandues inégalement dans la masse. Il suffit pour l'obtenir de refroidir rapidement le savon brut. Le savon blanc, au contraire, est dépourvu de toute matière étrangère ; on l'obtient en laissant refroidir lentement le savon brut de manière à faciliter le dépôt des savons insolubles et colorés. Le savon marbré est généralement préféré au savon blanc parce qu'il renferme beaucoup moins d'eau.

Les savons communs, connus dans le commerce sous le nom de savons noirs, savons verts, sont tous à base de potasse et par conséquent mous.

Leur préparation implique seulement l'empâtage et la coction. Lorsque la saponification est terminée et que le savon est devenu transparent, on évapore pour l'amener en consistance convenable et on le coule dans des tonneaux.

En pharmacie, on n'emploie guère que le savon amygdalin et le savon aminal ; leur préparation n'offre du reste rien de particulier, les corps gras seuls sont différents ; dans le premier cas on se sert d'huiles d'amandes douces et de moelle de bœuf dans le second. Ils entrent dans plusieurs préparations officinales, telles que le baume Opodeldoch et les pilules de savon.



Vu : bon à imprimer,
Le directeur de l'École,
BUSSY.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, rue Racine, 26.